

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550171

研究課題名（和文） 白色シースルー色素増感型太陽電池の性能を飛躍させる高性能有機電解質の開発

研究課題名（英文） Development of high performance transparent organic redox couples for increasing conversion efficiency of white see-through dye sensitized solar cells

研究代表者

船曳 一正（FUNABIKI KAZUMASA）

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：50273123

研究成果の概要（和文）：無色透明有機レドックス対は、低い昇華性、低い金属腐食性、無色透明（可視光に吸収を持たない）などの利点を有するため、白色シースルー色素増感型太陽電池に必要不可欠であるが、使用時、ヨウ素系レドックス対を用いた場合に比べて、その光電変換効率の著しい低下をもたらす。本研究では、白色シースルー色素増感型太陽電池の性能を飛躍させる高性能な新規ヨウ素フリー無色透明有機レドックス対を開発した。

研究成果の概要（英文）：

Transparent organic redox couples which have a great advantages, such as low sublimation, low corrosiveness, and transparent, are essential for white see-through dye sensitized solar cells (DSSC). However, the use of the organic redox couples resulted in decreasing conversion efficiency of the DSSC. In this study, high performance transparent organic redox couples have been developed for increasing conversion efficiency of white see-through DSSC.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・有機工業化学

キーワード：色素増感型太陽電池、有機レドックス対、近赤外吸収色素、チオール

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素を排出する化石燃料からの脱却は、地球温暖化防止の為の対策として最も重要な課題の一つである。中でも絶え間なく降り注ぐ太陽光を用いる色素増感型太陽電池(DSC)は、従来の高純度高品質な無機材料(例えば、シリコン)を用いるものに比べて、製造への投入エネルギーや製造コストが少ないことから、次世代エネルギーとして注目されている。現在は、おおむね可視光(400

-760 nm) を吸収する各種色素を使用することが研究開発の中心になっている。特に、赤、黄、青、紫などを呈した各種色素を用いた高性能 DSC は、日本やスイスを中心として盛んに研究が行われている。しかしながら、現在の可視光のみを活用する方法では、限界があり、革新的な部材開発が必須である。すなわち、これまで活用できていない近赤外領域(760 - 1000 nm) の太陽光を効率よく光電変換する新しい増感色素の開発は、必須事項で

ある。

申請者は、これまでに、太陽光の近赤外領域のみ (760 -1000 nm 付近) を吸収する新しい色素に注目し、研究開発を行ってきた。その結果、可視光領域に吸収をもたず、800 nm 付近にのみ吸収極大を持つ新規な有機色素の開発に成功した。そして、この独自の色素と半導体として微粒子酸化チタン (TiO₂) を用いて近赤外光吸収色素 / TiO₂ 複合薄膜を作成し、ヨウ素系レドックス対を併用して DSC の電池特性を測定したところ、単一の赤外吸収色素 (最大吸収波長 787 nm) を用いて変換効率 2.42% を達成した。

この DSC に使用したヨウ素系レドックス対は、イオン伝導度が高く、また、酸化状態の色素を還元する速度が速い一方、作用極の導電性ガラス表面や半導体の表面での反応性が低いなど優れた性能を有する。しかしながら、一方では、ヨウ素系レドックス対は、1) その高い金属腐食性のため、DSC セルの基板に使用できる金属が限定される、2) 高い昇華性のため、封止が難しい、3) 可視領域に強い吸収をもつ、などの問題点がある。この状況の中、最近、いくつかのヨウ素フリーレドックス対の開発が注目されている。中でも、無色透明有機レドックス対は、低い昇華性、低い金属腐食性、無色透明 (可視光に吸収を持たない) などの利点を有する。

この有機レドックス対 (無色透明) と申請者が開発した近赤外光吸収色素 / TiO₂ 複合薄膜を併用して、DSC を作成したところ、初めての着色していない「白色」シースルー-DSC のセルの作成に成功し、太陽電池として作動することを確認した。

2. 研究の目的

申請者は、最近、初めての着色していない白色シースルー色素増感型太陽電池 (DSC) を開発した。これは、独自に開発した近赤外領域のみの光を吸収する色素と半導体の複合薄膜を光電極に用い、黄色に着色するヨウ素系レドックス対のかわりに無色透明有機レドックス対を使用している。この無色透明有機レドックス対は、本白色シースルー DSC に必要不可欠であるが、使用時、その光電変換効率の著しい低下をもたらす。本研究では、この原因を解明するとともに、その結果を基盤に、白色シースルー DSC の性能を飛躍させる高性能な新規無色透明有機レドックス対の開発を目的とする。

3. 研究の方法

(1) 分子軌道法を用いた構造設計、
(2) 新規な無色透明有機電解質の合成、UV や酸化電位、還元電位の測定、
(3) 近赤外光吸収色素 / 半導体複合薄膜と開発した有機レドックス対を用いて、白色シ

ースルー-DSC セルの作成、および、太陽電池特性の測定、
を実施した。

(4) 得られた結果を詳細に解析し、直ちに分子軌道法による分子骨格選定や合成計画にフィードバックし、計画を修正した。

4. 研究成果

(1) UV や酸化電位、還元電位の測定と分子軌道計算の結果から、母骨格となるヘテロ環には、テトラゾール環が最も適していることが判明した。

(2) 市販のメチル基を有するテトラゾールチオールを原料とするヨウ素フリーレドックス対は、ヨウ素系レドックス対に比べて、電解液への溶解性が低いため、性能の低下を引き起こしていた。

(3) そこで、市販のテトラゾールチオール類のメチル基を長鎖アルキル基もしくは分岐アルキル基を導入したテトラゾールチオール類を合成した。その結果、各種置換基を有するテトラゾールチオール類を原料にして調製したヨウ素フリー有機レドックス対は、融点が下がり、室温で液体になった。

(4) 開発した有機レドックス対を用い、太陽電池セルを作成したところ、電解液中への有機レドックス対の濃度を増加させることに成功し、その太陽電池特性が向上する初期的な実験結果が見られた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

K. Funabiki, H. Mase, Y. Saito, A. Otsuka, A. Hibino, N. Tanaka, H. Miura, Y. Himori, T. Yoshida, Y. Kubota, M. Matsui, Design of NIR-Absorbing Simple Asymmetrical Squaraine Dyes Carrying Indoline Moieties for Use in Dye-Sensitized Solar Cells with Pt-Free Electrodes, *Org. Lett.*, 14, No. 5, 1246-1249 (2012) 査読あり。

K. Funabiki, H. Mase, A. Hibino, N. Tanaka, N. Mizuhata, Y. Sakuragi, A. Nakashima, T. Yoshida, Y. Kubota, M. Matsui, Synthesis of a novel heptamethine-cyanine dye for use in near-infrared active dye-sensitized solar cells with porous zinc oxide prepared at low temperature, *Energ. Environ. Sci.*, vol.4, No.6, 2186-2192 (2011) 査読あり。

[学会発表] (計7件)

船曳一正・吉川友悟・土井南美・日比野温彦・齊藤恭輝・窪田裕大・松居正樹、有機レドックス対を用いた色素増感型太

陽電池、日本化学会第 93 春季年会、(3B2-35)、平成 25 年 3 月 24 日、滋賀
船曳一正、日比野温彦、齋藤恭輝、加藤和幸、窪田裕大、松居正樹、近赤外光を選択的に吸収する有機色素を用いた色素増感型太陽電池、日本化学会第 92 春季年会、(1C4-13)、平成 24 年 3 月 25 日、神奈川。

船曳一正、日比野温彦、窪田裕大、松居正樹、吉田司、齋藤恭輝、加藤和幸、近赤外光を選択的に吸収する 5 位置換ヘプタメチンシアニン色素の合成とその太陽電池特性、2011 年電気化学秋季大会、p.272 (2N01)、(2011)平成 23 年 9 月 10 日、新潟。

船曳一正、田中なぎさ、水畑紀子、窪田裕大、松居正樹、吉田司、齋藤恭輝、加藤和幸、近赤外光吸収色素を用いた色素増感型太陽電池におけるアルキル基の効果、2011 年電気化学秋季大会、p.272 (2N-02)、(2011)平成 23 年 9 月 10 日、新潟。

船曳一正、田中なぎさ、水畑紀子、窪田裕大、松居正樹、吉田司、齋藤恭輝、加藤和幸、各種アルキル基を有する近赤外吸収色素を用いた色素増感型太陽電池、日本化学会第 91 春季年会、p.108、2G5 42、(2011)平成 23 年 3 月 27 日、神奈川。

船曳一正、日比野温彦、窪田裕大、松居正樹、吉田司、齋藤恭輝、加藤和幸、近赤外光を吸収する 5 位置換ヘプタメチンシアニン色素の合成とその太陽電池性能、日本化学会第 91 春季年会、p.108、2G5 43、(2011)平成 23 年 3 月 27 日、神奈川。

船曳一正、日比野温彦、窪田裕大、松居正樹、吉田司、ヘプタメチンシアニン色素の合成と酸化亜鉛色素増感型太陽電池への利用、日本化学会第 90 春季年会、p.958、2PC-157、(2010)、平成 22 年 3 月 27 日、大阪。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 5 件)

名称：酸化還元対およびそれを用いた光電変換素子

発明者：齋藤恭輝、日比野温彦、船曳一正

権利者：第一工業製薬(株)、岐阜大学

種類：特願

番号：特願 2012 (平成 24 年) -251412

出願年月日：平成 24 年 11 月 15 日

国内外の別：国内

名称：ヘプタメチン構造を有する化合物、増感色素および光電変換素子

発明者：齋藤恭輝、船曳一正、日比野温彦、田中なぎさ

権利者：第一工業製薬(株)、岐阜大学

種類：特願

番号：101106714

出願年月日：平成 24 年 3 月 1 日

国内外の別：国外(台湾)

名称：ヘプタメチン構造を有する化合物、増感色素および光電変換素子

発明者：齋藤恭輝、船曳一正、日比野温彦、田中なぎさ

権利者：第一工業製薬(株)、岐阜大学

種類：特願

番号：PCT/JP2012/000841

出願年月日：平成 24 年 2 月 8 日

国内外の別：国外

名称：ヘプタメチン構造を有する化合物、増感色素および光電変換素子

発明者：齋藤恭輝、船曳一正、日比野温彦、田中なぎさ

権利者：第一工業製薬(株)、岐阜大学

種類：特願

番号：特願 2011 (平成 23 年) -150158

出願年月日：平成 23 年 7 月 6 日

国内外の別：国内

名称：ヘプタメチン構造を有する化合物、増感色素および光電変換素子

発明者：齋藤恭輝、船曳一正、日比野温彦、田中なぎさ

権利者：第一工業製薬(株)、岐阜大学

種類：特願

番号：特願 2011 (平成 23 年) -52873

出願年月日：平成 23 年 3 月 10 日

国内外の別：国内

取得状況 (計 3 件)

名称：色素増感型光電変換素子に用いられる増感色素と該増感色素が用いられた色素増感型太陽電池

発明者：船曳一正、松居正樹、吉田司、大塚淳弘

権利者：岐阜大学、積水樹脂(株)

種類：特許

番号：特許第 5156271 号

取得年月日：平成 24 年 12 月 14 日

国内外の別：国内

名称：色素増感型光電変換素子に用いられる増感色素と該増感色素が用いられた色素増感型太陽電池

発明者：船曳一正、松居正樹、吉田司、大塚淳弘

権利者：岐阜大学、積水樹脂(株)

種類：特許

番号：特許第 5061286 号
取得年月日：平成 24 年 8 月 17 日
国内外の別：国内
名称：色素増感型光電変換素子に用いられる増感色素と該増感色素が用いられた色素増感型太陽電池
発明者：船曳一正、松居正樹、吉田司、杉山直之、大塚淳弘
権利者：岐阜大学、積水樹脂（株）
種類：特許
番号：特許第 5055638 号
取得年月日：平成 24 年 8 月 10 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www1.gifu-u.ac.jp/~matsui1a/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

船曳 一正 (FUNABIKI KAZUMASA)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：5 0 2 7 3 1 2 3

(2) 研究分担者

なし

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし

研究者番号：